

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002888

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-051391
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 5 1 3 9 1

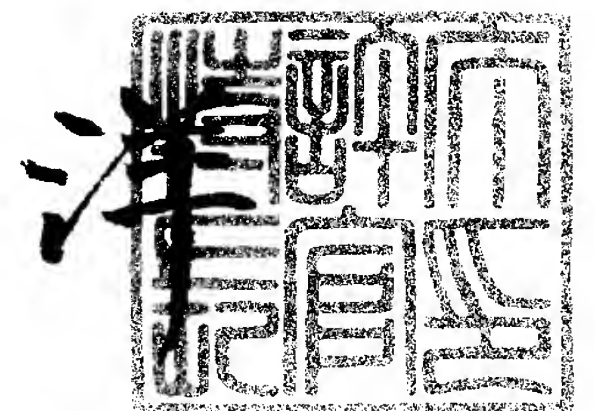
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 5 1 3 9 1
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	PX030479
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	D06N 3/14
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府泉大津市菅原町 1 0 - 3 8 - 3 0 1
【氏名】	金川 善典
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府泉大津市若宮町 1 - 2 4 - 5
【氏名】	丹羽 俊夫
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府富田林市藤沢台 2 - 2 - 3 7 9
【氏名】	玉木 淑文
【特許出願人】	
【識別番号】	000002886
【氏名又は名称】	大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100088764
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高橋 勝利
【電話番号】	03-5203-7757
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	008257
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0214178

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）及び着色剤（B）を加熱し混合攪拌して得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を、離型性基材（D）上に塗布して、繊維質基材（E）と貼り合わせる積層体シートの製造方法であって、前記着色剤（B）がビヒクル（B-1）として数平均分子量が1,000～20,000の範囲のポリオールを必須に含むことを特徴とする積層体シートの製造方法。

【請求項 2】

加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）及び着色剤（B）を加熱し混合攪拌して得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を、繊維質基材（E）に塗布して、離型性基材（D）と貼り合わせる積層体シートの製造方法であって、前記着色剤（B）がビヒクル（B-1）として数平均分子量が1,000～20,000の範囲のポリオールを必須に含むことを特徴とする積層体シートの製造方法。

【請求項 3】

前記着色剤（B）のビヒクル（B-1）が、常温で液状のポリオキシアルキレングリコールであるポリオールを必須に含むものである請求項 1 又は 2 記載の積層体シートの製造方法。

【請求項 4】

前記着色剤（B）が、ビヒクル（B-1）の他に顔料（B-2）を含んでなり、且つ前記着色剤（B）におけるビヒクル（B-1）と顔料（B-2）の混合比率が（B-1）／（B-2）＝95～30／5～70重量％の範囲である請求項 1～3 の何れか一項記載の積層体シートの製造方法。

【請求項 5】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）の混合比率が、（A）／（B）＝100／5～100重量比の範囲である請求項 1～4 の何れか一項記載の積層体シートの製造方法。

【請求項 6】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）のガラス転移温度が、－70～25℃の範囲である請求項 1～5 記載の何れか一項記載の積層体シートの製造方法。

【請求項 7】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（a-1）、及び／又は分子末端に加水分解性アルコキシシリル基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）である請求項 1～6 の何れか一項記載の積層体シートの製造方法。

【請求項 8】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）におけるポリイソシアネート成分が、キシリレンジイソシアネートである請求項 1～7 の何れか一項記載の積層体シートの製造方法。

【請求項 9】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）におけるイソシアネート基含有量が、0.5～10.0重量％の範囲である請求項 1～8 の何れか一項記載の積層体シートの製造方法。

【請求項 10】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）のコーンプレート粘度計にて測定した125℃における溶融粘度が、100～100,000 mPa・s の範囲である請求項 1～9 の何れか一項記載の積層体シートの製造方法。

【請求項 11】

前記着色させた湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を用いて製造する

積層体シートを構成する前記湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）層の厚みが、30～400 μmの範囲である請求項1～10の何れか一項記載の積層体シートの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、婦人靴やスポーツシューズ、サンダルなどの履き物、家具、衣料等に用いられる人工皮革や合成皮革などの表面層に適用可能であり、外観や表面品位などの意匠性、柔軟な風合い、耐摩耗性、繊維質基材との接着性、及び耐久性（例えば、耐加水分解性、耐熱性など）等の優れた特性を有する、顔料分散性に優れる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、表皮層付き（一般に「銀面層付き」と呼称され、本発明においても「銀面層付き」を同意に扱う。）の人工皮革あるいは合成皮革は、靴や衣料、鞆、家具など、多様な用途に用いられている。

尚、本発明においては、「銀面」とは、人工皮革あるいは合成皮革の場合は、繊維質基材及び繊維質基材と高分子弾性体、又は多孔質層からなる基材上に、着色した表皮層にて造面処理を施したものを云う。

また、本発明においては、表皮層及び接着剤層とを含む層を称して「表面層」と云う。

【0003】

人工皮革や合成皮革の基本的な構成としては、表皮層、接着剤層、多孔質層、繊維基材及び繊維質基材と高分子弾性体からなるものであって、その製造方法としては、例えば、以下のような工程がある。代表的な例としては、

〔工程1〕凹凸模様のある離型紙の上に着色したポリウレタン溶液を塗布後、溶剤を乾燥除去してフィルム化し、次いで、

〔工程2〕得られたフィルム上に2液ポリウレタン接着剤を塗布し、溶剤を乾燥除去し、

〔工程3〕ポリウレタン樹脂組成物のジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう。）溶液を不織布、織物、編物などに含浸あるいはコーティングせしめ、これを水凝固浴あるいはDMF－水の混合溶液からなる凝固浴中で、前記ポリウレタン樹脂を凝固せしめた多孔質層（いわゆる湿式加工法。）と貼り合わせ、

〔工程4〕最後に、離型紙を剥離する工程、が一般的に行われている。

【0004】

上記のような従来の人工皮革や合成皮革の製造方法では、何れの場合も有機溶剤を用いたポリウレタン樹脂を使用しているため、製造工程途中において、乾燥や抽出などの方法による有機溶剤の除去が不可欠であることから、人体への悪影響、大気や水質の汚染、有機溶剤を蒸発させるための多大なエネルギー負荷と製造コストなど種々の問題があり、有機溶剤型ポリウレタン樹脂から水性ポリウレタン樹脂、あるいは無溶剤型ポリウレタン樹脂への移行、更には有機溶剤を使用しないプロセスの開発について、産業界からの強い要請を受けているのが実状であった。

【0005】

かかる問題に対応するために、従来から有機溶剤型ポリウレタン樹脂に代えて、水性ポリウレタン樹脂の使用が検討されてきたが、水性ポリウレタン樹脂を用いて得られるポリウレタン発泡体シート、あるいは人工皮革や合成皮革等の積層体シートは、耐水性や耐久性などに劣るため実用性に乏しく、その適用範囲は極めて制限されているのが実状であった。

【0006】

また、無溶剤型ポリウレタン樹脂を用いた製造方法として、湿気硬化性ホットメルト樹脂を用いる手法が検討されている。

湿気硬化性ホットメルト樹脂とは、常温では固体で熱を加えると熔融して液状になり、冷却により再度凝集力が発現する性質である「ホットメルト性」と、イソシアネート基と

湿気（水）との反応に起因する架橋反応による優れた接着性や耐久性（特に、耐加水分解性、耐熱性など）が得られる性質である「湿気硬化性」とを併有するものであり、近年、無溶剤化の手法として多岐の分野から注目されている。

尚、本発明においては、水蒸気と湿気（水）とは同意として扱う。

【0007】

また、ポリウレタン多孔質体の製造方法として、常温では半固体状又は固体状であるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーと、常温又は加熱されたイソシアネート基と反応しうる化合物、及び／又はウレタン硬化触媒を加熱溶融後、高速攪拌混合すると共に気体を導入し機械発泡し、その発泡物をシート状物に塗布することによりポリウレタン多孔質シート状構造物を製造する方法（例えば、引用文献1。）が提案されている。かかる方法によれば、環境中に有機溶剤を排出することがなく、また省エネルギー化された製造工程により、多孔層を有した風合いの柔らかいポリウレタン発泡体シートや積層体シートを製造することが可能である。

しかしながら、かかる方法の場合、機械発泡により生成させた泡形状が不均一となり易く、得られた発泡体の発泡度が非常に小さく、更にイソシアネート基の架橋反応の進行に長時間を要するために、得られたポリウレタン多孔質シート状構造物をロール等で巻き取る際など、応力を加えた際に発泡した泡の形状が変形したり、泡が潰れたりしてしまうなどの不具合があった。

また、合成皮革及び人工皮革の表面層（すなわち表皮層及び接着剤層とを含む層。）に用いる場合は、層全体に泡が存在しているため、表面層付近にも泡があり、多孔質層上に着色した表皮層（すなわち銀面）を接着、又は塗布する工程が必要であり、泡の不均一化により外観が極めて悪化するという問題があった。

尚、本発明でいう「発泡度」なる技術用語とは、発泡前の樹脂の体積（ V_1 ）と発泡後の樹脂の体積（ V_2 ）の比、即ち V_2/V_1 の計算値のことを意味する。

【0008】

更に、無機質系基材に印刷模様層と表面保護層が順次積層された化粧無機質板において、印刷模様層が不透明着色反応性ホットメルト接着剤を介して積層された化粧無機質板と該化粧無機質板の製造方法（例えば、引用文献2。）が提案されている。

しかしながら、かかる不透明着色反応性ホットメルト接着剤は、印刷模様層の隠蔽性の向上だけを目的としてチタン系白色顔料と該接着剤を混合しただけであり、表面層として使用するには、顔料と該樹脂との界面との濡れ性に劣り、また顔料の均一分散性、表面の意匠性、耐摩耗性などの点においても全く不十分であった。

【0009】

【特許文献1】 特開2002-249534号公報

【特許文献2】 特開2001-113632号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、人体に対して有害であり環境問題の原因物質となり得る有機溶剤を含まず、製造工程で有機溶剤の乾燥や抽出などの方法による除去が不要であり、有機溶剤の除去に要するエネルギー消費量を低減でき、且つ生産性に優れた湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂を用いた合成皮革及び人工皮革の製造方法において、顔料などを分散させ着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を表面層（いわゆる銀面。）として、繊維質基材に積層したシート構造物を合成皮革及び人工皮革に展開する場合、表面層に適用可能な外観や表面品位などの意匠性、柔軟な風合い、耐久性（例えば、耐加水分解性、耐熱性など）、耐摩耗性、繊維質基材との接着性、及び顔料分散性などの特性に優れる湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、積層体シートの製造方法において、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマーと着色剤との加熱溶融状態での混合時の顔料分散性を向上させるために、着色剤に含有される顔料と前記ホットメルトウレタンプレポリマーとの界面の濡れ性を向上させるためのビヒクル（展色剤）を共存させ、顔料などを分散させ着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いて、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物と繊維質基材との接触面に発泡セルを存在させることにより、従来の溶剤型樹脂を使用しなくても、優れた柔軟性を有する人工皮革や合成皮革などを代表とする積層体シートを得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明は、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）及び着色剤（B）を加熱し混合攪拌して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を、離型性基材（D）上に塗布して、繊維質基材（E）と貼り合わせる積層体シートの製造方法であって、前記着色剤（B）がビヒクル（B-1）として数平均分子量（Mn）が1,000～20,000の範囲のポリオールを必須に含むことを特徴とする積層体シートの製造方法を提供するものである。

【0013】

また、本発明は、前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）及び着色剤（B）を加熱し混合攪拌して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を、繊維質基材（E）に塗布して、離型性基材（D）と貼り合わせる積層体シートの製造方法であって、前記着色剤（B）がビヒクル（B-1）として数平均分子量（Mn）が1,000～20,000の範囲のポリオールを必須に含むことを特徴とする積層体シートの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明の着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法は、人体に対して有害であり環境汚染物質なり得る有機溶剤を実質的に使用せず、製造工程で乾燥や抽出などの方法による有機溶剤の除去が不要であり、有機溶剤の除去に要するエネルギー消費量を低減でき、且つ生産性に優れる。また、顔料などを分散させ着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を表面層（いわゆる銀面。）として、繊維質基材に積層したシート構造体を合成皮革あるいは人工皮革に展開する場合、外観や表面品位などの意匠性、柔軟な風合い、耐久性（例えば、耐加水分解性、耐熱性など）、耐摩耗性、繊維質基材との接着性、及び顔料分散性などの特性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

本発明の積層体シートの製造方法は、第1に、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を用いた積層体シートの製造方法であり、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）及び着色剤（B）を加熱し混合攪拌して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を、離型性基材（D）上に塗布して、繊維質基材（E）と貼り合わせる積層体シートの製造方法であって、前記着色剤（B）がビヒクル（B-1）として数平均分子量（Mn）が1,000～20,000の範囲のポリオールを必須に含むことを特徴とする。

【0016】

本発明の積層体シートの製造方法は、第2に、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を用いた積層体シートの製造方法であり、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）及び着色剤（B）を加熱し混合攪拌して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を、繊維質基材（E）上に塗布して、離型性基材（D）と貼り合わせる積層体シートの製造方法であって、前記着色剤（B）がビヒクル（B-1）として数平均分子量（Mn

）が1，000～20，000の範囲のポリオールを必須に含むことを特徴とする。

【0017】

次に、本発明の積層体シートの製造方法で用いる、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）〔以下ウレタンプレポリマー（A）と略称する。〕について説明する。

本発明で使用するウレタンプレポリマー（A）は、着色剤（B）との混合、及び基材への塗布を行うための適度な流動性を有しながら、かつ表面品位等の意匠性や耐摩耗性、耐久性に優れた表皮層を形成するために、「湿気硬化性」（あるいは「湿気架橋反応性」ともいう。）とホットメルト性の2つの特性を具備することが必須である。

湿気硬化性については、加熱溶融状態で塗布された後、雰囲気中の空気あるいは基材に含まれる湿気（水）と反応して硬化することにより高分子量化して耐久性に優れる表皮層を形成するだけでなく、基材表面との接着性を向上させるために必須である。

また、ホットメルト性については、着色剤（B）との混合性、及び基材への塗布性を確保するための適度な流動性を有しながら、かつ冷却により急激に粘度上昇して再度凝集力を発現して表面層を短時間で固定化させ、巻き取り工程等の後工程により表面外観や表面品位等の意匠性や、柔軟な風合いを低下させないために必須である。

【0018】

前記ウレタンプレポリマー（A）とは、水（即ち、水蒸気あるいは湿気）と反応して架橋構造を形成しうるイソシアネート基を分子内に有しており、常温で固体あるいは粘稠な性状を有するものである。

ウレタンプレポリマーといわれるものは、一般に低分子量のものが多いが、当業者においては、数万の数平均分子量（Mn）を有するものもウレタンプレポリマーと称されており、本発明においても数万の数平均分子量（Mn）を有するウレタンプレポリマーも使用することができるものとする。

【0019】

本発明で用いるウレタンプレポリマー（A）の数平均分子量は、好ましくは500～30，000の範囲であり、より好ましくは1，000～10，000の範囲である。前記ウレタンプレポリマー（A）の数平均分子量がかかる範囲であれば、数平均分子量が1，000～20，000の範囲のポリオールを必須成分とするビヒクル（B-1）を含有する着色剤（B）と加熱溶融状態で混合する際の作業安定性と混合効率が良好となり、顔料分散性に優れると共に、合成皮革や人工皮革などに用いた場合に、優れた物性（柔軟性、機械的強度、耐摩耗性、耐加水分解性）を有する表面層が得られる。

【0020】

前記ウレタンプレポリマー（A）のコーンプレート粘度計にて測定した125℃における溶融粘度は、好ましくは100～100，000 mPa・sの範囲であり、より好ましくは1，000～50，000 mPa・sの範囲である。前記ウレタンプレポリマー（A）の溶融粘度がかかる範囲であれば、前記ウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）を加熱溶融状態で混合する際の作業安定性及び混合効率が良好であり、優れた顔料分散性が得られると共に、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）の冷却過程での樹脂の粘度上昇が小さく、繊維質基材（E）への適度な浸透性を保持することができ、優れた剥離強度を得ることができる。

【0021】

本発明で用いる前記ウレタンプレポリマー（A）は、「湿気硬化性」（あるいは「湿気架橋反応性」ともいう。）とホットメルト性の2つの特性を共に有する点に特徴がある。

前記ウレタンプレポリマー（A）が有する湿気硬化性は、ウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基と水蒸気あるいは湿気（水）が反応して開始する架橋反応に由来するものであり、イソシアネート基に起因する性質である。

一方、ウレタンプレポリマー（A）が有するホットメルト性は、選択するウレタンプレポリマーの分子構造に起因する性質であり、常温では固体ないしは塗布できないか塗布が困難な程度に粘稠な状態であるが、加熱によって溶融して塗布が可能となり、溶融状態で

塗布し、冷えると固化し接着性を発現する性質である。

即ち、「ホットメルト」とは、常温では固体あるいは粘稠な性状であるが、加熱すると熔融し、流動状態あるいは液状となる性質もしくは物質の総称である。ホットメルトは、無溶剤であるとともに、常温では固形あるいは粘稠な性状であるが、熱を加えると熔融して塗布が可能な状態となり、冷却により再度凝集力が出る性状を有する。

【0022】

本発明の積層体シートの製造方法で用いる、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を構成する、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）は、ポリオールとポリイソシアネートを、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基が、ポリオールが有する水酸基に対して過剰となる条件で反応させることにより得ることができ、具体的には、前記ウレタンプレポリマー（A）におけるイソシアネート基／水酸基の当量比としては、好ましくは1.1～5.0の範囲であり、より好ましくは1.5～3.0の範囲である。

【0023】

本発明で使用するウレタンプレポリマー（A）中のイソシアネート基含有量は、好ましくは0.5～10.0重量%の範囲であり、より好ましくは1.0～6.0重量%の範囲である。かかる範囲であれば、加熱熔融後の熔融粘度が適切な範囲となり、着色剤（B）と加熱熔融状態で混合する際に、優れた作業安定性と顔料分散性に加えて、湿気（水）とイソシアネート基との反応による適度な架橋密度、柔軟な風合い、及び耐久性などの特性を得ることができる。

【0024】

また、前記ウレタンプレポリマー（A）の湿気硬化反応後のガラス転移温度（ T_g ）は $-70\sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。ウレタンプレポリマー（A）の湿気硬化反応後の T_g がかかる範囲であれば、ウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）を含む顔料分散性に優れた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を、合成皮革又は人工皮革の表面層（すなわち銀面。）として展開した際の常温での柔軟な風合い、及び優れた屈曲性（特に、低温屈曲性）、耐久性（耐加水分解性、耐熱性など）を得ることができる。

【0025】

また、前記ウレタンプレポリマー（A）の湿気硬化反応後のガラス転移温度（ T_g ）は、プレポリマーを構成するポリオールの T_g により影響を受ける。

前記ウレタンプレポリマー（A）を製造する際に使用可能なポリオールとしては、ガラス転移温度が、 $-70\sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるポリエーテル系ポリオールが好ましい。

【0026】

前記ウレタンプレポリマー（A）を製造する際に使用するポリオール中の前記ポリエーテル系ポリオールの含有量としては、使用ポリオールの40重量%以上用いることが好ましい。

前記ポリエーテル系ポリオールとしては、数平均分子量（ M_n ）が500～10,000の範囲のポリオキシアルキレングリコールが挙げられ、より具体的には、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及び多価アルコールのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、及びスチレンオキサイドなどの群から選ばれる一種又は二種以上を開環重合させた重合物等が挙げられる。また、前記ポリエーテル系ポリオールへのγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどの開環付加した重合物も使用することができる。これらの中で、合成皮革又は人工皮革の表面層としての優れた屈曲性（特に、低温屈曲性）を得るためには、特にポリテトラメチレングリコールを用いることがより好ましい。

【0027】

また、前記ポリエーテル系ポリオール以外に、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリラクトン系ポリオール、アクリル系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ひまし油系ポリオール、シリコン変性ポリオール等、又はこれらの混合

物若しくは共重合物が挙げられる。前記ウレタンプレポリマー（A）を製造する際に使用することができるポリエステル系ポリオールとしては、多価アルコールと多塩基酸との縮合物を使用することができる。

前記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1，2－プロピレングリコール、1，3－プロピレングリコール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、2，2－ジメチル－1，3－プロパンジオール、1，6－ヘキサジオール、3－メチル－1，5－ペンタンジオール、1，8－オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン－1，4－ジオール、シクロヘキサン－1，4－ジメタノール、又はビスフェノールAなどのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物などのアルキレンオキサイド付加物などから選ばれる一種又は二種以上を使用することができる。

【0028】

また、前記ポリエステル系ポリオールを製造する際に使用することができる多塩基酸としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などから選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。また、その他に前記多価アルコールを開始剤として使用し、 γ －ブチロラクトン、 ϵ －カプロラクトンなどを開環重合させた重合物も使用することができる。

【0029】

また、前記ウレタンプレポリマー（A）を製造する際に使用することができるポリカーボネート系ポリオールとしては、前記多価アルコールと、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネート、及びアルキレンカーボネートなどから選ばれる一種又は二種以上との縮合反応により得られるポリ（アルキレンカーボネート）ジオールなどが挙げられる。

【0030】

更に、前記多価アルコールもウレタンプレポリマー（A）を製造する際にポリオールとして使用可能である。

また、本発明で用いるウレタンプレポリマー（A）にホットメルト性を付与するために ring and ball method を用いて昇温速度 5℃／分にて測定した乾球式軟化点が、好ましくは 30～160℃の範囲、より好ましくは 40～120℃の範囲の前記ポリエステルポリオール及び／又はポリエステルポリエーテルポリオールを用いることが必須である。

【0031】

また、上記ポリエーテルポリオール以外のポリオールについては、前記ウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）を加熱溶解混合した着色させた湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）の塗布後の冷却による急激な粘度上昇、即ちホットメルト性を発現させるために、軟化温度が 30～160℃の範囲であるポリオールが好ましい。

【0032】

前記ウレタンプレポリマー（A）を製造する際に用いるポリイソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート（TDI）、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート、2，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートあるいは脂環族ジイソシアネート、及び 4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）の 2 量体及び 3 量体を含むポリメリック MDI 等が挙げられる。これらの中で、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を、合成皮革及び人工皮革の表皮層（いわゆる銀面。）に用いることを考慮した場合、耐光変色性に優れる脂肪族ジイソシアネートあるいは脂環式ジイソシアネートを用いることが好ましい。また、水蒸気あるいは湿気（水）との反応性を考慮すると、キシリレンジイソシアネート及びそれを含むポリイソシアネート

がより好ましい。

【0033】

また、本発明で用いるウレタンプレポリマー（A）としては、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（a-1）、及び／又は、分子末端にイソシアネート基と加水分解性アルコキシシリル基を併有するホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）であってもよい。

【0034】

前記分子末端にイソシアネート基と加水分解性アルコキシシリル基を併有するホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）は、ポリオール、ポリイソシアネート、及びイソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物を反応させることにより得ることができる。例えば、前記分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）に、イソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物を反応せしめることによってホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）を得ることができる。

【0035】

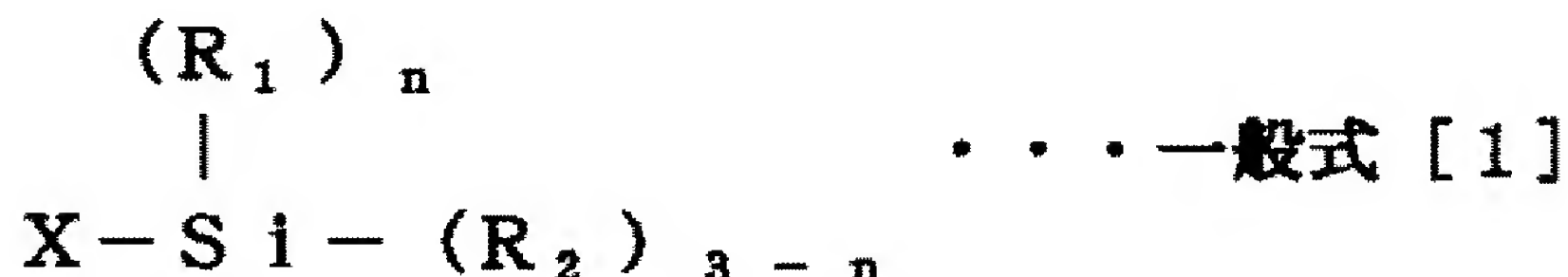
本発明で使用する前記ウレタンプレポリマー（A）の湿気硬化性（あるいは湿気架橋反応性）とは、前記したようにウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基と水蒸気あるいは湿気（水）との反応であるが、前記ホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）を使用する場合には、更に前記ホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）が有する加水分解性アルコキシシリル基と水蒸気あるいは湿気（水）との反応も起こる。

【0036】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）を製造する際に使用する、イソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物としては、下記一般式【1】で示されるものを使用することができる。

【0037】

【化1】



【0038】

（但し、一般式【1】中の R_1 は水素原子又はアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基より選ばれる一価の有機基を、 R_2 はハロゲン原子又はアルコキシル基、アシロキシ基、フェノキシ基、イミノオキシ基若しくはアルケニルオキシ基を表し、また、 n は0又は1若しくは2なる整数を表す。また、 X はアミノ基、水酸基、或いはメルカプト基を少なくとも1個以上含有する有機残基を表す。）

【0039】

前記一般式【1】で示される化合物が有する活性水素原子含有基としては、例えば、アミノ基、水酸基、メルカプト基等を挙げることができるが、それらの中でも、イソシアネート基との反応性に優れる点からアミノ基が好ましい。

また、前記一般式【1】で示される化合物が有する加水分解性アルコキシシリル基としては、例えば、ハロシリル基、アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、フェノキシシリル基、イミノオキシシリル基またはアルケニルオキシシリル基などの、加水分解され易いシリル基を使用することができる。

【0040】

前記加水分解性アルコキシシリル基の中でも、トリメトキシシリル基、トリエトキシシ

リル基、（メチル）ジメトキシシリル基、（メチル）ジエトキシシリル基などが水蒸気あるいは湿気（水）との架橋反応が進行し易い点から好ましい。

【0041】

前記イソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物の具体例としては、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（2-ヒドロキシルエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-（2-ヒドロキシルエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-（2-ヒドロキシルエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（2-ヒドロキシルエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシランまたはγ-（N，N-ジ-2-ヒドロキシルエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシランまたはγ-（N-フェニル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトフェニルプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0042】

本発明で用いるウレタンプレポリマー（A）を製造するには、公知慣用の種々の方法を採用することができ、特に限定しないが、例えば、ポリイソシアネートに水分を除去したポリオールを滴下、又は水分を除去したポリオール中にポリイソシアネートを混合後、加熱してバッチ方式で反応するか、又は水分を除去したポリオールとポリイソシアネートを加熱して、所定の比率で押出機に投入して連続押出反応方式で反応することにより、前記ポリオールが有する水酸基が無くなるまで反応させることにより目的とするウレタンプレポリマー（A）を得ることができる。

【0043】

また、上記のようにして得られた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）に、イソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物を滴下し、必要に応じて加熱して反応させることにより、分子末端にイソシアネート基に加えて更に加水分解性アルコキシシリル基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）を得ることができる。

この反応は無溶剤で行うことができるが、場合によっては有機溶剤中で行い、その後脱溶剤することでも行うことができる。この有機溶剤中で反応させる場合には、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の公知慣用の種々の有機溶剤の使用が可能である。この場合、反応終了後、減圧加熱に代表される脱溶剤方法により溶剤を除去することが必要である。

【0044】

次に、本発明で用いる、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）の必須成分である着色剤（B）について説明する。

【0045】

前記着色剤（B）の構成としては、有機顔料又は無機顔料や染料などの色材、着色剤に流動性、転移性、乾燥性、接着性、及び乾燥膜特性を与えるビヒクル（いわゆる展色剤）、色材とビヒクルの機能を助けて、着色剤の他特性を補う役割をする分散助剤から構成される。

【0046】

本発明の製造方法で得られる顔料の分散性に優れ、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を、合成皮革及び人工皮革の表面層（すなわち銀面。）として展開する場合において、表面品位や耐摩耗性等を十分満足させるためには、前記着色剤（B）を構成する顔料（B-2）と前記ホットメルトプレポリマー（A）との界面の濡れ性を向上させる効果に優れるビヒクル（B-1）を適切に選択することが重要である。

【0047】

本発明で用いる着色剤（Ｂ）は、少なくとも、ビヒクル（Ｂ－１）と色材である有機系及び／又は無機系の顔料（Ｂ－２）から構成されるものである。

本発明の着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物は、前記着色剤（Ｂ）に含有されるビヒクル（Ｂ－１）として、数平均分子量（ M_n ）が、好ましくは１，０００～２０，０００の範囲であるポリオールを使用することにより、前記ウレタンプレポリマー（Ａ）との加熱溶融状態で混合する際の粘度上昇による作業安定性、顔料分散性、熟成後のビヒクル（Ｂ－１）のブリードなどが改良された合成皮革及び人工皮革の表面層（いわゆる銀面。）としての意匠性（例えば表面外観、表面品位など）、耐摩耗性、耐久性（特に、耐加水分解性、耐熱性など）、繊維質基材（Ｅ）との接着性などの優れた特性を有する着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を得ることができる。

【００４８】

前記着色剤（Ｂ）に使用するビヒクル（Ｂ－１）としては、数平均分子量が１，０００～２０，０００の範囲であるポリオールが好ましい。前記ビヒクル（Ｂ－１）に使用するポリオールの種類としては、ポリオキシアルキレングリコールが好ましく、前記ウレタンプレポリマー（Ａ）の原料として使用されるポリプロピレングリコール、ポリテトラメレングリコール、及び前記多価アルコール又は前記ポリエステル系ポリオールを開始剤として使用し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド、及びスチレンオキサイドなどの群から選ばれる一種又は二種以上を開環重合させたポリオール、又は前記ポリオールへの γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの開環付加した重合物が挙げられる。また、顔料（Ｂ－２）との混合効率及び前記ウレタンプレポリマー（Ａ）との架橋反応後の機械的物性を考慮すると、常温で液状の３官能ポリプロピレングリコールがより好ましい。

【００４９】

前記着色剤（Ｂ）に使用する顔料（Ｂ－２）としては、特に制限しないが、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、亜鉛華、カーボンブラック、酸化第二鉄（べんがら）、クロム酸鉛（モリブデートオレンジ）、黄鉛、黄色酸化鉄、オーカー、群青、コバルトグリーン等の無機系顔料や、アゾ系、ナフトール系、ピラゾロン系、アントラキノン系、ペレリン系、キナクリドン系、ジスアゾ系、イソインドリノン系、ベンツイミダゾール系、フタロシアニン系、キノフタロン系等の有機系顔料などが挙げられる。また、重炭酸カルシウム、クレー、シリカ、カオリン、タルク、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、ホワイต์カーボン、珪藻土等の体質顔料を併用することも可能である。

【００５０】

前記着色剤（Ｂ）は、少なくとも、ビヒクル（Ｂ－１）と顔料（Ｂ－２）と共に、予め均一に混練して、ミルベースとして使用するが、必要に応じてシランカップリング剤で表面処理を施して樹脂との濡れ性や密着性を向上させる目的で、使用に供する以前や混練中に顔料を化学的に表面処理したり、混練に当たって２種類以上の顔料を組み合わせたり、或いは公知慣用の顔料分散剤や色分かれ防止剤などの添加剤を併用することができる。

【００５１】

混練方法は、特に限定しないが、例えば、プラネタリーミキサー、ボールミル、ペブルミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散機、及び高速ストーンミルなどの公知慣用の分散機を用いて行うことができる。

また、ビヒクル（Ｂ－１）と顔料（Ｂ－２）を加熱溶融させ混練できる分散機がより好ましい。

【００５２】

前記着色剤（Ｂ）に含有されるビヒクル（Ｂ－１）と顔料（Ｂ－２）の混合比率は、好ましくは（Ｂ－１）／（Ｂ－２）＝９５～３０／５～７０重量比の範囲である。ビヒクル（Ｂ－１）と顔料（Ｂ－２）の混合比率がかかる範囲であれば、ウレタンプレポリマー（Ａ）と着色剤（Ｂ）の加熱溶融状態での混合時にゲル化することもなく、優れた作業安定性、顔料分散性、及び積層体シートにした場合に隠蔽性に優れた人工皮革及び合成皮革が

得られる。

【0053】

また、前記ウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）の混合比率は、好ましくは（A）／（B）＝100／5～100重量比の範囲である。前記ウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）の混合比率がかかる範囲であれば、ウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）との加熱溶融状態での混合時にゲル化することもなく、優れた作業安定性と顔料分散性、適度な粘度上昇により繊維質基材（E）への浸透抑制による接着強度の向上と、水蒸気あるいは空気中の湿気（水）とイソシアネート基との反応による3次元架橋構造形成による耐久性のバランスが良好となる。

【0054】

本発明においては、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）とを加熱溶融状態で混合させて得られる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）に対して、必要に応じて、ウレタン化触媒、シランカップリング剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、充填剤、蛍光増白剤、発泡剤等の添加剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、整泡剤、消泡剤、防黴剤、防腐剤、防藻剤、顔料分散剤、不活性気体、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤、あるいは吸水性を向上させて湿気硬化を促進させる目的で、有機水溶性化合物及び／又は無機水溶性化合物等を、単独又は複数を組み合わせて使用することができる。

【0055】

前記ウレタン化触媒としては、特に制限はなく、公知慣用のものが使用でき、例えば、オクチル酸第一錫、ジーｎ－ブチル錫ジアセテート、ジーｎ－ブチル錫ジラウレート、1，8－ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセン－7（DBU）、DBU－ｐ－トルエンスルホン酸塩、DBU－ギ酸塩、DBU－オクチル酸塩、DBU－フェノール塩、アミン系触媒、モルフォリン系触媒、硝酸ビスマス、塩化錫、塩化鉄等のウレタン化触媒より選ばれる1種又は2種以上を併用することもできる。

【0056】

また、前記ウレタンプレポリマー（A）として、分子末端に加水分解性アルコキシシリル基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（a－2）〔以下、ホットメルトウレタンプレポリマー（a－2）という。〕を使用する場合は、必要に応じて架橋触媒として、特に制限はなく、公知慣用のものが使用でき、例えば、リンゴ酸、クエン酸、燐酸、酸性燐酸エステル化合物等の各種の酸性化合物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチレンジアミン等の各種の塩基性化合物、テトライソプロピルチタネート、ジーｎ－ブチル錫ジアセテート、ジーｎ－ブチル錫ジラウレート、ジーｎ－ブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドまたはジーｎ－ブチル錫マレエートなどの各種の含金属化合物、その他一般的に加水分解性アルコキシシラン架橋触媒として用いられるものを使用することができる。

【0057】

前記シランカップリング剤としては、特に制限はなく、公知慣用のものが使用でき、例えば、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランまたはγ－クロロプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。

【0058】

前記充填剤としては、特に制限はなく、公知慣用のものが使用でき、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、カオリン、タルク、カーボンブラック、アルミナ、酸化マグネシウム、無機バルーン、有機バルーン、リチアトルマリン、活性炭等を使用することができる。

【 0 0 5 9 】

また、前記チキソ付与剤としては、特に制限はなく、公知慣用のものが使用でき、例えば、表面処理炭酸カルシウム、微粉末シリカ、ベントナイト、ゼオライト等も使用することができる。

【 0 0 6 0 】

本発明において、前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）〔以下、ウレタンプレポリマー（A）と略称する。〕と着色剤（B）とを均一に混合する方法としては、公知慣用の種々の方法を採用することができ、均一に混合させることが可能な方法あるいは設備であれば特に制限はない。

前記ウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）を均一に混合する方法としては、例えば、前記ウレタンプレポリマー（A）の製造時であれば、（1）ポリイソシアネートに水分を除去したポリオール及び着色剤（B）を滴下混合後、あるいは（2）水分を除去したポリオール及び着色剤（B）中にポリイソシアネートを混合後、加熱してバッチ方式で反応するか、あるいは（3）水分を除去したポリオールとポリイソシアネート、及び着色剤（B）を加熱して、所定の比率で押出機に投入して連続押出反応方式で反応することにより、目的とする着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物が得られる。また（4）予め調整された前記ウレタンプレポリマー（A）を加熱溶解させた状態で所定比率の着色剤（B）と、バッチ式の攪拌機で、あるいはスタティックミキサー等の静的混合機、ローターステーター式等の攪拌混合装置を用いて連続的に混合し調整することもできる。

【 0 0 6 1 】

また、本発明において、前記ウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）からなる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を、離型性基材（D）又は繊維質基材（E）に塗布し積層体シートを製造する際に、前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）の塗工適性と洗浄効率、連続生産性を考慮した場合、加熱溶解状態で保温できる構造を有する高速ミキシングヘッドを用いることがより好ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明で用いる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）において、前記ウレタンプレポリマー（A）を加熱溶解させる際には、60～180℃の温度範囲で加温し溶解させることが好ましく、熱履歴による粘度上昇を考慮すると、80～140℃の温度範囲で加温し溶解させることがより好ましい。

また、前記着色剤（B）は、常温（23℃）～100℃の温度範囲で保持又は加温を行い、液状（すなわち流動可能な状態。）とし、前記ウレタンプレポリマー（A）と攪拌混合することが好ましく、また、その際均一な樹脂組成物を得るためには高速攪拌混合することがより好ましい。

【 0 0 6 3 】

前記高速ミキシングヘッドの設定温度としては、品質や生産性を考慮して適宜設定すればよく、特に限定しないが、通常はウレタンプレポリマー（A）の溶解温度～溶解温度＋30℃以内の範囲に保つことが好ましい。前記高速ミキシングヘッドの設定温度がかかる範囲であれば、前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）の均一な混合攪拌が効果的にでき、作業性に優れる。

また、高速ミキシングヘッドでウレタンプレポリマー（A）と着色剤（B）を混合した際に発生する泡を、ミキシングヘッド内で除去する減圧ポンプなどを用いた脱泡処理を施すことがより好ましい。

【 0 0 6 4 】

上述のようにして得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を、温度が好ましくは30～180℃の範囲に温調制御可能な塗布装置、例えばロールコーター、スプレーコーター、Tーダイコーター、ナイフコーター、あるいはコンマコーター等を用いて、（1）離型性基材（D）上に塗布した後、前記着色された湿気硬化性ポ

リウレタンホットメルト樹脂組成物（C）に繊維質基材（E）を貼り合わせるか、あるいは、〔2〕繊維質基材（E）に塗布した後、前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）と離型性基材（D）を貼り合わせるにより、積層体シートを得ることができる。

【0065】

本発明の積層体シートの製造方法では、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）の厚みを精度よく制御できることから、コーター温度が30～180℃の範囲で制御可能なロールコーターを用いて、前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を好ましくは30～180℃、より好ましくは40～150℃の範囲に設定して、離型性基材（D）に均一にシート状に塗布した後、繊維質基材（E）を貼り合わせるにより積層体シートを製造する方法が好ましい。

【0066】

また、前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を用いた積層体シートを、合成皮革又は人工皮革の表面層（すなわち表皮層及び接着剤層とを含む層。）に使用する場合の厚みは、好ましくは30～400 μ m、より好ましくは50～200 μ mの範囲が好ましい。前記樹脂組成物（C）を用いた積層体シートを合成皮革又は人工皮革の表面層に使用する場合の厚みがかかる範囲であれば、下地である繊維質基材（E）の凹凸模様が表面に露出されないため、表面品位に優れ、柔軟性と風合いに優れる。

【0067】

本発明の積層体シートの製造方法で用いる前記離型性基材（D）としては、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）に対して離型性を有する基材、離型処理を施した基材などであれば、特に制限はない。

かかる離型性基材（D）としては、例えば、離型紙、離型処理布（離型処理を施した布であり材質は特に限定しない。）、撥水处理布、ポリエチレン樹脂、及びポリプロピレン樹脂等のオレフィンシート及びフィルム、フッ素樹脂シートあるいはフィルム、離型紙付きプラスチックフィルム等が挙げられる。

前記離型紙付きプラスチックフィルムとしては、例えば、従来より人工皮革用又は合成皮革用に用いられる表皮層用のポリウレタン樹脂が離型紙にコーティングされた離型紙付きプラスチックフィルムを使用することができる。かかる表皮層用ポリウレタン樹脂としては、溶剤系、水系、エマルジョン系、或いは無溶剤系などのポリウレタン樹脂を用いることができる。

【0068】

また、合成皮革又は人工皮革の表面層（すなわち銀面。）に用いる場合は、表面意匠性を付与するために、前記離型性基材（D）に予め凹凸模様を形成するか、或いは前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）と繊維質基材（E）を貼り合わせてから、離型性基材（D）の表面又は離型性基材（D）を剥離した面に、凹凸模様を有する彫刻（エンボス）ロールを用いてエンボス処理を行い、凹凸模様を形成しても構わない。

【0069】

また、前記積層体シートに使用する繊維質基材（E）としては、例えば、不織布や織布、編布等の一般的に人工皮革や合成皮革に用いられている基布、天然皮革等を使用することができるほか、更に不織布に溶剤系、水系、エマルジョン系、又は無溶剤系のポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、及びブタジエン系樹脂（SBR、NBR、MBR）等の高分子弾性体からなる群より選ばれる少なくとも1種類以上を含浸し加工したものも使用することができるが、これらの中でも柔軟な風合い及び機械的強度が優れる人工皮革などに用いられるポリウレタン樹脂を含浸させた極細繊維不織布を用いることが好ましい。

【0070】

更に、本発明の製造方法で得られる積層体シートは、別の基材類と、例えば、溶剤系、水系、エマルジョン系、無溶剤系、又はホットメルト系接着剤等の接着剤を用いて、全面接着又はドット状に接着加工して用いることもでき、接着剤の種類は特に制限しない。

【 0 0 7 1 】

また、本発明の製造方法で得られる積層体シートに対しては、更に公知慣用の方法により、表面意匠性を付与するために、溶剤系、水系、エマルジョン系、又はホットメルト系を含む無溶剤系ポリウレタン樹脂又はアクリル樹脂による銀面フィルムのラミネートやスプレーによるコーティング等による表面加工、或いはバフイング加工等の後加工を適宜行うことができ、特に制限しない。

【 0 0 7 2 】

また、本発明の積層体シートの製造方法において、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を用いた積層体シートの厚み精度をより向上するためには、例えば、圧縮ベルトプレス、ニップロール、あるいは平面プレス等の圧縮装置から選ばれる１種以上を用いて圧縮して、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）の厚み精度を30～400 μ mの範囲に制御することが好ましい。

【 0 0 7 3 】

本発明の積層体シートの製造方法により得られる、顔料分散性に優れた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を用いた積層体シートは、例えば、靴や家具、衣料、車両、鞆、収納ケースなどに用いる合成皮革や人工皮革をはじめ、フィルム、シートなどへのコーティング用途などとして利用することができる。

【 0 0 7 4 】

以下、図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

また、以下で説明する図面は、本発明の一実施形態であり、その目的を達成していれば、各部位の位置などを限定するものではない。

図1は、本発明の製造方法の一実施形態にかかる積層体シートの概略断面図である。この積層体シートは、離型性基材1と繊維質基材3との間に着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物2を連続的に形成してなる。

【 0 0 7 5 】

図2は、本発明の製造方法の一実施形態にかかる積層体シートの概略断面図である。この積層体シートは、前記図1の積層体シートから離型性基材1を剥離して得られる。

【 0 0 7 6 】

図3は、本発明の一実施形態にかかる積層体シートの製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、着色剤（B）とをミキシングヘッド5で混合して得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物2（図示略。）を離型性基材1を挟んだ加熱した一対の塗布ロール6との間に流下して、前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物2を離型性基材1上に厚みが均一となるようにシート状に塗布する。その直後に、離型性基材1上に形成した前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物2と繊維質基材3を塗布ロール6と圧縮ロール7との間に通して圧縮することにより、所定の着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物2を用いた積層体シート4a（図示略。）を得る。得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物2を用いたシート構造体4aは、図1に示した着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物2を用いたシート構造体と同様の構成を有する。

【 0 0 7 7 】

図4は、本発明の一実施形態にかかる積層体シートの製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、着色剤（B）とをミキシングヘッド5で混合して得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物2（図示略。）を離型性基材1を挟んだ加熱した一対の塗布ロール6との間に流下して、前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物2を離型性基材1上に厚みが均一となるようにシート状に塗布する。次いで、離型性基材1上に形成した前記着色された湿気硬化性ポリウレ

タンホットメルト樹脂組成物 2 と繊維質基材 3 を一対の圧縮ロール 7 との間に通して圧縮することにより、所定の着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いた積層体シート 4 b（図示略。）を得る。得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いたシート構造体 4 b は、図 1 に示した着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いたシート構造体と同様の構成を有する。

【0078】

図 5 は、本発明の一実施形態にかかる積層体シートの製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、着色剤（B）とをミキシングヘッド 5 で混合して得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2（図示略。）を加熱した一対の塗布ロール 6 の間に流下して、前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を厚みが均一となるように繊維質基材 3 に塗布する。その後、繊維質基材 3 上に形成した前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 と離型性基材 1 を一対の圧縮ロール 7 の間に通して圧縮した後、所定の着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いた積層体シート 4 c（図示略。）を得る。得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いたシート構造体 4 c は、図 1 に示した着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いたシート構造体と同様の構成を有する。

【0079】

図 6 は、本発明の一実施形態にかかる積層体シートの製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、着色剤（B）とをミキシングヘッド 5 で混合して得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2（図示略。）を加熱した一対の塗布ロール 6 の間に流下して、前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を厚みが均一となるように離型性基材 1 に塗布する。その後、離型性基材 1 上に形成した前記着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 と繊維質基材 3 を一対の圧縮ロール 7 の間に通して圧縮した後、所定の着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いた積層体シート 4 d（図示略。）を得る。得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いたシート構造体 4 d は、図 1 に示した着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いたシート構造体と同様の構成を有する。

【0080】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。尚、以下において、「部」及び「%」は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。又、各種特性は以下の方法に従い測定した。

【0081】

【溶融粘度の測定方法】

実施例及び比較例で得た各ホットメルトウレタンプレポリマー（A）の溶融粘度（mPa・s）は、コーンプレート粘度計（ICI 社製）を用いて、測定温度 125℃にて測定した。

【0082】

【ホットメルトウレタンプレポリマー（A）のガラス転移温度（T_g）の測定方法】

実施例及び比較例で得た各ホットメルトウレタンプレポリマー（A）のガラス転移温度（T_g）は、ホットメルトウレタンプレポリマーの 100 μm 厚みのフィルムを作製して、環境温度 23℃で相対湿度 65%の環境条件下で 7 日間熟成した後、動的粘弾性測定（レオメトリック社製）による損失正接（tan δ）のピーク温度（℃）を、周波数 1 Hz、5℃／分の昇温速度にて測定した。

【0083】

【着色均一性の評価方法】

実施例及び比較例で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の着色均一性を目視で観察して、下記の４段階で評価した。

- ◎：着色状態がきわめて良好である。
- ：着色状態が良好である。
- △：着色状態に若干色むらが認められる。
- ×：着色状態に色むらが認められる。

【００８４】

〔積層体シートの耐摩耗性の測定方法〕

実施例及び比較例で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた各積層体シートの表面を、１ｋｇ荷重で１０，０００回摩耗して、その重量減量であるテーパー摩耗量（ｍｇ）を測定すると共に、外観変化を目視で観察して、下記の４段階で評価した。

- ◎：表面がきわめて良好である。
- ：表面が良好である。
- △：表面が若干欠損している。
- ×：表面が欠損しており不良と判断される。

【００８５】

〔積層体シートの耐屈曲性の測定方法〕

実施例及び比較例で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた各積層体シートの耐屈曲性を、フレキシソメーター〔東洋精機製（株）製〕を用い、常温（２３℃）で２０万回、及び低温（－１０℃）で１０万回試験に供した後の外観を目視で観察し評価した。

- ◎：表面がきわめて良好である。
- ：表面が良好である。
- △：表面が若干破断している。
- ×：表面が破断しており不良と判断される。

【００８６】

〔積層体シートの接着性の評価方法〕

実施例及び比較例で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた各積層体シートの表面に、布ホットメルトテープ〔商標：メルコテープ、サン化成（株）製〕を１３０℃で５秒間熱圧着した後、２００ｍｍ／分のヘッドスピードにて、ＪＩＳ Ｋ６８５４－２に準拠してテンシロン（島津製作所製）を用いて剥離強度を測定し、接着性の評価とした。

【００８７】

〔積層体シートの耐加水分解性の評価方法〕

実施例及び比較例で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた各積層体シートを耐加水分解試験（促進試験条件：温度７０℃、相対湿度９５％、１０週間保持）に供した後、上記の接着性の評価方法と同様に剥離強度と、評価後の外観変化を観察し、下記の判定基準に従い評価した。

- ：促進試験後の外観変化が全くなし。
- △：促進試験後の外観変化が一部にあり。
- ×：促進試験後の外観変化が全体にあり。

【００８８】

〔着色剤（Ｂ）の作製方法〕

実施例及び比較例に使用されるビヒクル（Ｂ－１）と、顔料（Ｂ－２）として温度６０℃で１日乾燥して脱水した酸化チタン系顔料を、表１～３の各配合に従い仕込み、卓上ボールミルにて６０℃で１０００ｒｐｍの条件で３０分間、均一になるまで混合攪拌し、着色剤（Ｂ）を作製した。

【実施例１】

【００８９】

【実施例 1】

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 1 を用いた積層体シート 1 の製造方法》

表 1 の配合に従い、1 リットル 4 ツロフラスコに、数平均分子量 (Mn) が 2, 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール (以下、P T M G と記載。) の 7 0 部、及びアジピン酸 (表 1 では A A と記載。) とヘキサンジオール (表 1 では H G と記載。) を反応させてなる数平均分子量 (Mn) が 2, 0 0 0 のポリエステルポリオールの 3 0 部を加えて、1 2 0 ℃にて減圧加熱して、水分 0. 0 5 % となるまで脱水した。次いで、6 0 ℃に冷却後、キシリレンジイソシアネート (表 1 では X D I と記載。) を 1 5. 0 部、及び触媒としてジー n - ブチル錫ジラウレート (表 1 では D B T D L と記載。) を 0. 0 1 部加えた後、1 1 0 ℃まで昇温して、イソシアネート基含有量が一定となるまで 5 時間反応して、プレポリマー 1 (表 1 にはポリマー 1 と略称。) を得た。前記プレポリマー 1 の 1 2 5 ℃における熔融粘度は 4 0 0 0 m P a · s であり、イソシアネート基含有量は 2. 1 重量%、ガラス転移温度 (T g) は - 3 0 ℃であった。

上記で得たプレポリマー 1 と、ビヒクル (B - 1) として Mn が 4, 0 0 0 である 3 官能ポリプロピレングリコール (表 1 では P P G と記載。) と顔料 (B - 2) として酸化チタン系顔料を用いて (B - 1) / (B - 2) = 6 0 / 4 0 重量比の混合比率に従って作製した着色剤 1 を 6 0 ℃に加温して、プレポリマー 1 / 着色剤 1 = 1 0 0 / 2 0 重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを 1 2 0 ℃に設定した 2 液混合攪拌機にて混合して本発明の着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 1 (表 1 には樹脂 1 と略称。) を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 1 を、1 2 0 ℃に設定されたロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み 1 5 0 μ m となるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度 2 3 ℃、相対湿度 6 5 % の雰囲気下で 3 日間放置して、積層体シート 1 (表 1 にはシート 1 と略称。) を得た。本発明の製造方法で得た積層体シート 1 の特性評価結果を表 1 に示した。本発明の製造方法で得た積層体シート 1 は、着色均一性、耐摩耗性、耐屈曲性、接着性、及び耐加水分解性などの各種特性に優れていた。

【実施例 2】

【0 0 9 0】

【実施例 2】

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 1 を用いた積層体シート 2 の製造方法》

実施例 1 で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 1 を、設定温度 1 2 0 ℃のロールコーターに導入し、厚み 1 5 0 μ m となるようにウレタン含浸不織布に直接塗布した後、タックのある状態で離型紙と貼り合わせて、温度 2 3 ℃、相対湿度 6 5 % の雰囲気下で 3 日間放置して、積層体シート 2 (表 1 にはシート 2 と略称。) を得た。本発明の製造方法で得た積層体シート 2 の特性評価結果を表 1 に示した。本発明の製造方法で得た積層体シート 2 は、着色均一性、耐摩耗性、耐屈曲性、接着性、及び耐加水分解性などの各種特性に優れていた。

【実施例 3】

【0 0 9 1】

【実施例 3】

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を用いた積層体シート 3 の製造方法》

表 1 の配合に従い、上記で得られたプレポリマー 1 と、ビヒクル (B - 1) として Mn が 1 5, 0 0 0 であるポリプロピレングリコール (表 1 では P P G と記載。) と顔料 (B - 2) として酸化チタン系顔料を用いて、(B - 1) / (B - 2) = 6 0 / 4 0 重量比の混合比率に従って作製した着色剤 2 を、6 0 ℃に加温して、プレポリマー 1 / 着色剤 2 = 1 0 0 / 2 0 重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを 1 2 0 ℃に設定した 2 液混合

攪拌機にて混合して、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2（表 1 には樹脂 2 と略称。）を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 2 を、設定温度 120℃のロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み 150 μm となるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度 23℃、相対湿度 65% の雰囲気下で 3 日間放置して、積層体シート 3（表 1 にはシート 3 と略称）を得た。本発明の製造方法で得た積層体シート 3 の特性評価結果を表 1 に示した。本発明の製造方法で得た積層体シート 3 は、着色均一性、耐摩耗性、耐屈曲性、接着性、及び耐加水分解性などの各種特性に優れていた。

【実施例 4】
【0092】

〔実施例 4〕
《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 3 を用いた積層体シート 4 の製造方法》

表 1 の配合に従い、上記で得られたプレポリマー 1 と、ビヒクル（B-1）として Mn が 3000 であるグリセリンのプロピレンオキサイド付加体（表 1 では G-P-P-G と記載。）と顔料（B-2）として酸化チタン系顔料を用いて（B-1）／（B-2）＝60／40 重量比の混合比率に従って作製した着色剤 3 を 60℃に加温して、プレポリマー 1／着色剤 3＝100／20 重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを設定温度 120℃の 2 液混合攪拌機にて混合して、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 3（表 1 には樹脂 3 と略称。）を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 3 を、設定温度 120℃のロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み 150 μm となるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度 23℃、相対湿度 65% の雰囲気下で 3 日間放置して、積層体シート 4（表 1 にはシート 4 と略称。）を得た。本発明の製造方法にて得た積層体シート 4 の特性評価結果を表 1 に示した。本発明の製造方法にて得た積層体シート 4 は、着色均一性、耐摩耗性、耐屈曲性、接着性、及び耐加水分解性などの各種特性に優れていた。

【実施例 5】
【0093】

〔実施例 5〕
《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 4 を用いた積層体シート 5 の製造方法》

表 1 の配合に従い、実施例 1 で得たプレポリマー 1 に、γ-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランの 16 部と、AP-1（酸性リン酸エステル；大八化学工業製）を 1.0 部追加して、2 時間反応させて得たプレポリマー 2（表 2 にはポリマー 2 と略称。）と、ビヒクル（B-1）として Mn が 4,000 である 3 官能ポリプロピレングルコール（表 2 では P-P-G と記載。）と顔料（B-2）として酸化チタン系顔料を用いて、（B-1）／（B-2）＝60／40 重量比の混合比率に従って作製した着色剤 1 を 60℃に加温して、プレポリマー 1／着色剤 1＝100／20 重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを 120℃に設定した 2 液混合攪拌機にて混合して、着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 4（表 1 には樹脂 4 と略称。）を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 4 を、設定温度 120℃のロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み 150 μm となるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度 23℃、相対湿度 65% の雰囲気下で 3 日間放置して、積層体シート 5（表 1 にはシート 5 と略称。）を得た。本発明の製造方法で得た積層体シート 5 の特性評価結果を表 1 に示した。本発明の製造方法で得た積層体シート 5 は、着色均一性、耐摩耗性、耐屈曲性、接着性、及び耐加水分解性などの各種特性に優れていた。

【0094】

【比較例 1】

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 5 を用いた積層体シート 6 の製造方法》

表 2 の配合に従い、上記で得られたプレポリマー 1 と、ビヒクル (B-1) として可塑剤であるジオクチルフタレート (表 2 には DOP と記載。) と顔料 (B-2) として酸化チタン系顔料を用いて、(B-1) / (B-2) = 60 / 40 重量比の混合比率に従って作製した着色剤 4 を 60℃ に加温して、プレポリマー 1 / 着色剤 4 = 100 / 20 重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを 120℃ に設定した 2 液混合攪拌機にて混合して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 5 (表 2 には樹脂 5 と略称。) を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 5 を、120℃ に設定されたロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み 150 μm となるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度 23℃、相対湿度 65% の雰囲気下で 3 日間放置して、積層体シート 6 (表 2 にはシート 6 と略称。) を得た。積層体シート 6 の特性評価結果を表 2 に示したが、比較例 1 の製造方法で得た積層体シート 6 は、着色剤 4 を作製した際に顔料が沈降しており、着色均一性に劣り、また耐加水分解性は該組成物表面に可塑剤がブリードしており表面品位に極めて劣るものであった。

【0095】

【比較例 2】

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 6 を用いた積層体シート 7 の製造方法》

表 2 の配合に従い、1 リットル 4 ツロフラスコに、数平均分子量 (Mn) が 2,000 のポリテトラメチレングリコール (以下、PTMG と記載。) の 30 部、及びアジピン酸 (表 2 では AA と記載。) とヘキサンジオール (表 2 では HG と記載。) を反応させてなる数平均分子量 (Mn) が 2,000 のポリエステルポリオールの 70 部を加えて、120℃ にて減圧条件下で加熱して、水分 0.05% となるまで脱水した。次いで、60℃ に冷却後、キシリレンジイソシアネート (表 2 には XDI と記載。) を 15.0 部、及び触媒としてジー n-ブチル錫-ジーラウレート (表 2 には DBTDL と記載。) を 0.01 部加えた後、110℃ まで昇温して、イソシアネート基含有量が一定となるまで 5 時間反応してプレポリマー 3 (表 2 にはポリマー 3 と略称。) を得た。前記プレポリマー 3 の 125℃ における溶融粘度は 3000 mPa・s であり、イソシアネート基含有量は 2.1 重量%、ガラス転移温度 (Tg) は 40℃ であった。

上記で得たプレポリマー 3 と、ビヒクル (B-1) として Mn が 4,000 である 3 官能ポリプロピレングリコールと、顔料 (B-2) として酸化チタン系顔料を用いて、(B-1) / (B-2) = 60 / 40 重量比の混合比率に従って作製した着色剤 1 を 60℃ に加温して、プレポリマー 1 / 着色剤 1 = 100 / 20 重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを 120℃ に設定した 2 液混合攪拌機にて混合して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 6 (表 2 には樹脂 6 と略称。) を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 6 を、120℃ に設定されたロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み 150 μm となるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度 23℃、相対湿度 65% の雰囲気下で 3 日間放置して、積層体シート 7 (表 2 にはシート 7 と略称。) を得た。比較例 2 の製造方法で得た積層体シート 7 の特性評価結果を表 2 に示したが、積層体シート 7 は、-10℃ での低温屈曲性に劣るものであった。

【0096】

【比較例 3】

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 7 を用いた積層体シート 8 の製造方法》

表 2 の配合に従い、実施例 1 で得られたプレポリマー 1 と、ビヒクル (B-1) として

Mnが4，000である3官能ポリプロピレングルコール（表2にはPPGと記載。）と顔料（B-2）として酸化チタン系顔料を用いて、（B-1）／（B-2）＝98／2重量比の混合比率に従って作製した着色剤5を、60℃に加温して、プレポリマー1／着色剤5＝100／20重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを120℃に設定した2液混合攪拌機にて混合して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物7（表2には樹脂7と略称。）を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物7を、設定温度120℃のロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み150μmとなるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度23℃、相対湿度65％の雰囲気下で3日間放置して、積層体シート8（表2にはシート8と略称。）を得た。積層体シート8の特性評価結果を表2に示した。積層体シート8は、顔料の含有量が少ないために着色均一性に劣り、貼り合わせたウレタン含浸不織布の下地の凹凸が表面に露出しており、隠蔽性も悪く、表面品位に極めて劣るものであった。

【0097】

〔比較例4〕

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物8を用いた積層体シート9の製造方法》

表2の配合に従い、実施例1で得たプレポリマー1と、ビヒクル（B-1）としてMnが4，000である3官能ポリプロピレングルコール（表2にはPPGと記載。）と顔料（B-2）として酸化チタン系顔料を用いて、（B-1）／（B-2）＝30／70重量比の混合比率に従って作製した着色剤6を、60℃に加温して、プレポリマー1／着色剤6＝100／20重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを120℃に設定した2液混合攪拌機にて混合して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物8（表2には樹脂8と略称）を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物8を、設定温度120℃のロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み150μmとなるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度23℃、相対湿度65％の雰囲気下で3日間放置して、積層体シート9（表2にはシート9と略称。）を得た。積層体シート9の特性評価結果を表2に示した。積層体シート9は、顔料の含有量が多いために着色剤6中の顔料分散性が悪く、最終的に得られたシートも着色均一性に劣り、表面品位にも極めて劣るものであり、耐摩耗性も良くなかった。

【0098】

〔比較例5〕

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物9を用いた積層体シート10の製造方法》

表2の配合に従い、実施例1で得られたプレポリマー1と、ビヒクル（B-1）としてMnが4，000である3官能ポリプロピレングルコール（表3にはPPGと記載。）と顔料（B-3）として酸化チタン系顔料を用いて、（B-1）／（B-2）＝60／40重量比の混合比率に従って作製した着色剤1を、60℃に加温して、プレポリマー1／着色剤1＝100／3重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを120℃に設定した2液混合攪拌機にて混合して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物9（表2には樹脂9と略称。）を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物9を、設定温度120℃のロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み150μmとなるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度23℃、相対湿度65％の雰囲気下で3日間放置して、積層体シート10（表2にはシート10と略称。）を得た。積層体シート10の特性評価結果を表2に示した。積層体シート10は、顔料の含有量が少ないために着色均一性に劣り、貼り合わせたウレタン含浸不織布の下地の凹凸が表面に露出しており、表面品位に極めて劣っていた。

【0099】

【比較例 6】

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 10 を用いた積層体シート 11 の製造方法》

表 3 の配合に従い、実施例 1 で得られたプレポリマー 1 と、ビヒクル (B-1) として Mn が 4,000 である 3 官能ポリプロピレングリコール (表 3 には PPG と記載。) と顔料 (B-2) として酸化チタン系顔料を用いて、(B-1) / (B-2) = 60 / 40 重量比の混合比率に従って作製した着色剤 1 を、60℃ に加温して、プレポリマー 1 / 着色剤 1 = 100 / 120 重量比の混合比率に従い、ミキシングヘッドを 120℃ に設定した 2 液混合攪拌機にて混合して着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 10 (表 3 には樹脂 10 と略称。) を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 10 を、設定温度 120℃ のロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み 150 μm となるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度 23℃、相対湿度 65% の雰囲気下で 3 日間放置して、積層体シート 11 (表 3 にはシート 11 と略称。) を得た。積層体シート 11 の特性評価結果を表 3 に示した。積層体シート 11 は、顔料の含有量が多いために着色均一性に劣り、表面品位にも極めて劣っていた。また、耐摩耗性、耐屈曲性、接着性、耐加水分解性などに劣るものであった。

【0100】

【比較例 7】

《着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 11 を用いた積層体シート 12 の製造方法》

表 3 の配合に従い、実施例 1 で得られたプレポリマー 1 と、ビヒクル (B-1) として Mn が 4,000 である 3 官能ポリプロピレングリコール (表 3 には PPG と記載。) と顔料 (B-2) として酸化チタン系顔料を用いて、(B-1) / (B-2) = 60 / 40 重量比の混合比率に従って作製した着色剤 7、及び二環式アミジン化合物の硬化触媒 UCAT SA-506 (サンアプロ株式会社製) と整泡剤の SF-2944F (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製) を、プレポリマー 1 / 着色剤 7 / UCAT SA-506 / SF-2944F = 100 / 20 / 1.0 / 1.5 重量部の混合比率で 120℃ に加温したミキシングヘッド中で、窒素ガスを導入しながら、2 液混合攪拌機にて混合して機械発泡してクリーム状の着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 11 (表 3 には樹脂 11 と略称。) を得た。

上記で得た着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 11 を、設定温度 120℃ のロールコーターにセットされた離型紙に導入し、厚み 150 μm となるようにシート状に塗布した後、タックのある状態で、ウレタン含浸不織布と貼り合わせて、温度 23℃、相対湿度 65% の雰囲気下で 3 日間放置して、積層体シート 12 (表 3 にはシート 12 と略称。) を得た。積層体シート 12 の特性評価結果を表 3 に示した。積層体シート 12 は、表面層上部に機械発泡させた泡が存在しており、耐摩耗性が極めて劣るものであった。

【0101】

尚、表 1 ～ 3 中に略記した原材料の名称は以下のとおりである。

PTMG ; ポリテトラメチレングリコール
HG ; ヘキサンジオール
AA ; アジピン酸
PPG ; ポリプロピレングリコール
XDI ; キシリレンジイソシアネート
DBTDL ; ジー n-ブチル錫ジラウレート

【0102】

【表 1】

表 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
プレポリマー(A)の組成 (重量部) PTMG 2000 HG/AA(ポリイソテルポリオール2000) キシリレンジイソシアネート(XDI) ジ-n-ブチル錫ジラウレート(DBTDL) AP-1(酸性磷酸エステル) γ-フェニルアミノプロピルトリメチルシラン					
プレポリマー(A)の性状評価結果 熔融粘度 (mPa・s/125℃) イソシアネート基含有量 (重量%) Tg (℃)	ポリマ-1 4000 2.1 -30	ポリマ-1 4000 2.1 -30	ポリマ-1 4000 2.1 -30	ポリマ-1 4000 2.1 -30	ポリマ-2 6000 1.0 -35
着色剤(B)の組成 ビヒクル(B-1) (B-1)の数平均分子量(Mn) 顔料(B-2) ビヒクル(B-1)/顔料(B-2)(重量比)	着色剤 1 PPG 4000 酸化チタン 60/40	着色剤 1 PPG 4000 酸化チタン 60/40	着色剤 2 PPG 15000 酸化チタン 60/40	着色剤 3 G-PPG 3000 酸化チタン 60/40	着色剤 1 PPG 4000 酸化チタン 60/40
着色された樹脂組成物(C)組成 プレポリマー(A)/着色剤(B)(重量比)	樹脂 1 100/20	樹脂 1 100/20	樹脂 2 100/20	樹脂 3 100/20	樹脂 4 100/20
該樹脂組成物(C)を塗布した基材	離型紙	繊維基材	離型紙	離型紙	離型紙
積層体シートの特長評価結果 ①塗布厚み (μm) ②着色均一性 ③摩耗性 (テーパー摩耗量: mg) 試験後の外観 ④屈曲性 23℃×20万回 -10℃×10万回 ⑤接着性-剥離強度 (kg/inch) ⑥耐加水分解性-試験後の外観 剥離強度 (kg/inch)	シート 1 150 ◎ 2 ◎ ◎ ◎ ◎ 7.5 ◎ 6.0	シート 2 150 ◎ 2 ◎ ◎ ◎ ◎ 7.0 ◎ 6.5	シート 3 150 ◎ 2 ◎ ◎ ◎ ◎ 6.0 ◎ 5.5	シート 4 150 ◎ 2 ◎ ◎ ◎ ◎ 6.2 ◎ 5.5	シート 5 150 ◎ 5 ◎ ◎ ◎ ◎ 6.5 ◎ 5.5

【0103】

【表 2】

表 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
プレポリマー(A)の組成 (重量部) PTMG 2000 HG/AA(ポリエステルポリオール2000) キシリレンジイソシアネート(XDI) ジ-n-ブチル錫ジラウレート(DBTDL) AP-1(酸性磷酸エステル) γ-フェニルアミノプロピルトリメチリシラン					
プレポリマー(A)の性状評価結果 熔融粘度 (mPa・s/125℃) イソシアネート基含有量 (重量%) Tg (℃)	ポリマー-1 4000 2.1 -30	ポリマー-3 3000 2.1 40	ポリマー-1 4000 2.1 -30	ポリマー-1 4000 2.1 -30	ポリマー-1 4000 2.1 -30
着色剤(B)の組成 ビヒクル(B-1) (B-1)の数平均分子量(Mn) 顔料(B-2) ビヒクル(B-1)/顔料(B-2)(重量比)	着色剤 4 DOP 390 酸化チタン 60/40	着色剤 1 PPG 4000 酸化チタン 60/40	着色剤 5 PPG 4000 酸化チタン 98/2	着色剤 6 PPG 4000 酸化チタン 30/70	着色剤 1 PPG 4000 酸化チタン 60/40
着色された樹脂組成物(C)組成 プレポリマー(A)/着色剤(B)(重量比)	樹脂 5 100/20	樹脂 6 100/20	樹脂 7 100/20	樹脂 8 100/20	樹脂 9 100/3
該樹脂組成物(C)を塗布した基材 積層体シートの特性評価結果	離型紙	離型紙	離型紙	離型紙	離型紙
①塗布厚み (μm) ②着色均一性 ③摩耗性 (テパ-摩耗量:mg) 試験後の外観 ④屈曲性 23℃×20万回 -10℃×10万回 ⑤接着性-剥離強度 (kg/inch) ⑥耐加水分解性-試験後の外観 剥離強度 (kg/inch)	シート 6 150 × 30 △ ◎ ○ 4.5 × 0.5	シート 7 150 ○ 5 ◎ ○ × 5.5 ○ 5.0	シート 8 150 × 5 ○ ◎ 6.5 ○ 5.5	シート 9 150 × 300 × ○ × 5.5 ○ 4.0	シート 10 150 × 5 ◎ ◎ ◎ 6.5 ◎ 5.5

【 0 1 0 4 】

【表 3】

表 3	比較例 6	比較例 7
プレポリマー(A)の組成 (重量部) PTMG 2000 HG/AA(ポリエステルポリオール2000) キシリレンジイソシアネート(XDI) ジ-n-ブチル錫ジラウレート(DBTDL) ・U-CAT SA506/SF-2944F	70 30 15.0 0.01	70 30 15.0 0.01 1.5/1.0
プレポリマー(A)の性状評価結果 熔融粘度 (mPa・s/125℃) イソシアネート基含有量 (重量%) Tg (℃)	ポリマー-1 4000 2.1 -30	ポリマー-1 4000 2.1 -30
着色剤(B)の組成 ビヒクル(B-1) (B-1)の数平均分子量(Mn) 顔料(B-2) ビヒクル(B-1)/顔料(B-2)(重量比)	着色剤1 PPG 4000 酸化チタン 60/40	着色剤7 PPG 4000 酸化チタン 60/40
着色された樹脂組成物(C)組成 プレポリマー(A)/着色剤(B)(重量比)	樹脂10 100/120	樹脂11 100/20
該樹脂組成物(C)を塗布した基材	離型紙	離型紙
積層体シートの特性評価結果 ①塗布厚み (μm) ②着色均一性 ③摩耗性 (テバ-摩耗量: mg) 試験後の外観 ④屈曲性 23℃×20万回 -10℃×10万回 ⑤接着性-剥離強度 (kg/inch) ⑥耐加水分解性-試験後の外観 剥離強度 (kg/inch)	シート11 150 × 600 × △ × 4.0 △ 2.5	シート12 150 ○ 2000 × ○ ○ 6.5 ○ 6.3

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明の実施により、婦人靴やスポーツシューズ、サンダルなどの履き物、家具、衣料等に用いられる人工皮革や合成皮革などの表面層に適用可能な表面外観や表面品位などの意匠性、及び、耐摩耗性、繊維質基材との接着性、耐久性（例えば、耐加水分解性など。）等の優れた特徴を有する顔料分散性に優れる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いてなる積層体シートの製造方法が提供可能となる。本発明の製造方法にて得られる顔料分散性に優れる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートは、例えば、靴、家具、衣料、車両、鞆、収納ケースなどに用いる合成皮革や人工皮革をはじめ、フィルム、シートなどへのコーティング用途などとして広範囲に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図1】 図1は、本発明の一実施形態にかかる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法にて得られる積層体シートの概略断面図である。

【図 2】 図 2 は、本発明の一実施形態にかかる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法にて得られる積層体シートの概略断面図である。

【図 3】 図 3 は、本発明の一実施形態にかかる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法を示す模式図である。

【図 4】 図 4 は、本発明の一実施形態にかかる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法を示す模式図である。

【図 5】 図 5 は、本発明の一実施形態にかかる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法を示す模式図である。

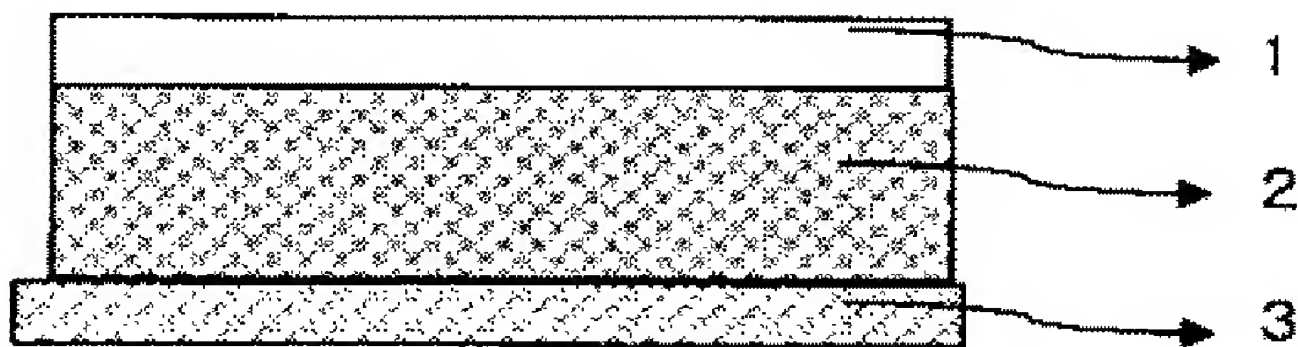
【図 6】 図 6 は、本発明の一実施形態にかかる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法を示す模式図である。

【符号の説明】

【 0 1 0 7 】

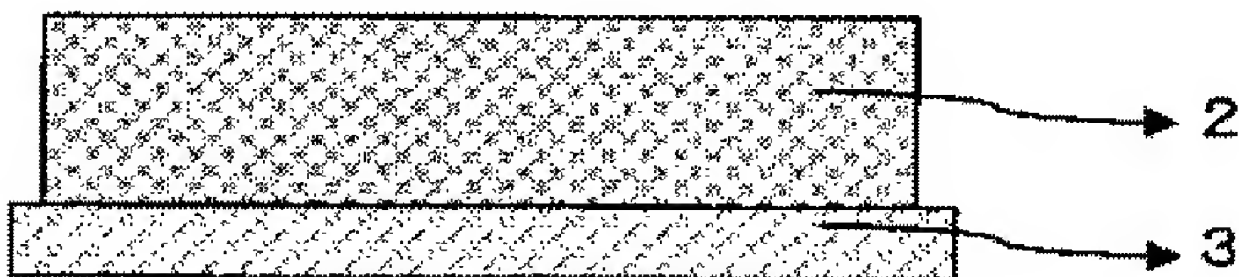
- | | |
|-----------|---------------------------------------|
| 1 | 離型性基材 |
| 2 | 着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物 |
| 3 | 繊維質基材 |
| 4 a ~ 4 d | 着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シート |
| 5 | ミキシングヘッド |
| 6 | 塗布ロール |
| 7 | 圧縮ロール |

【図1】



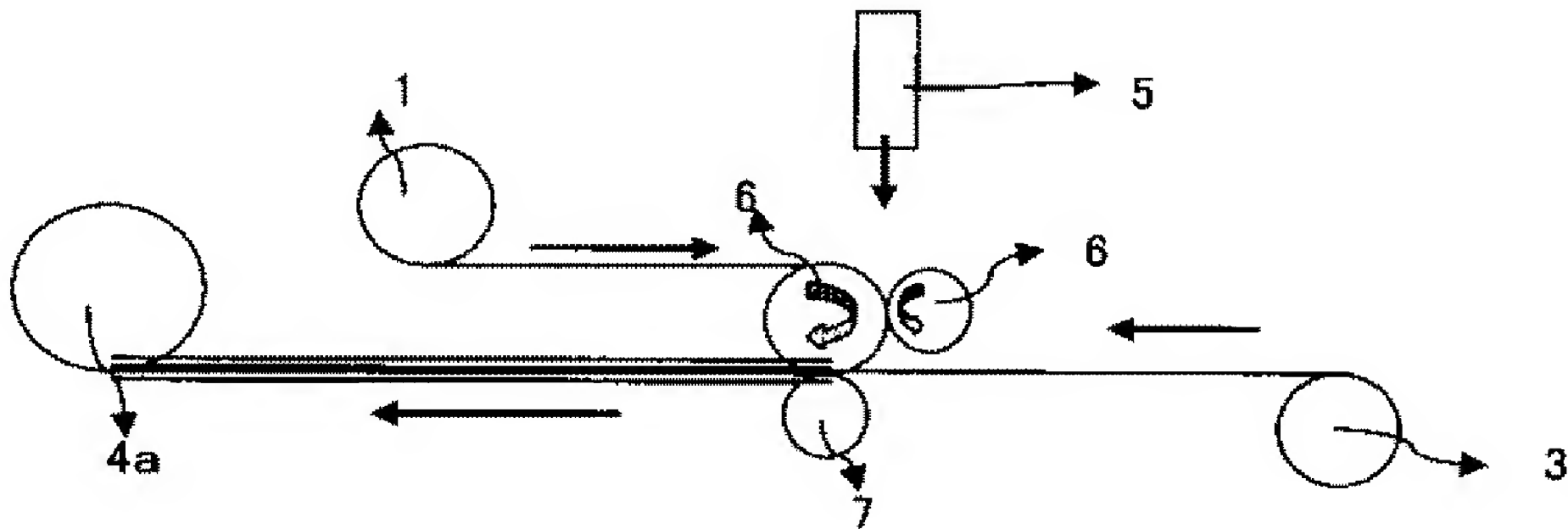
【図 2】

【図2】



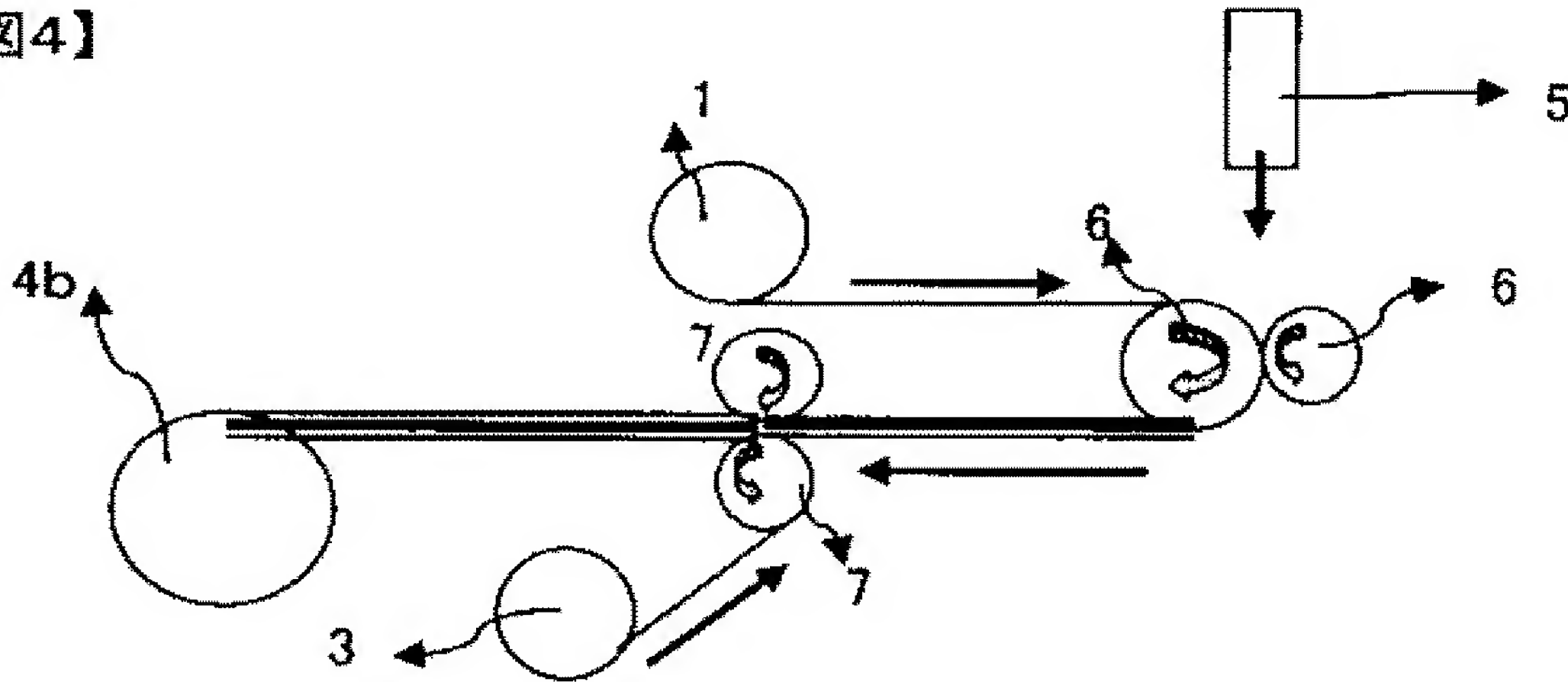
【図 3】

【図3】



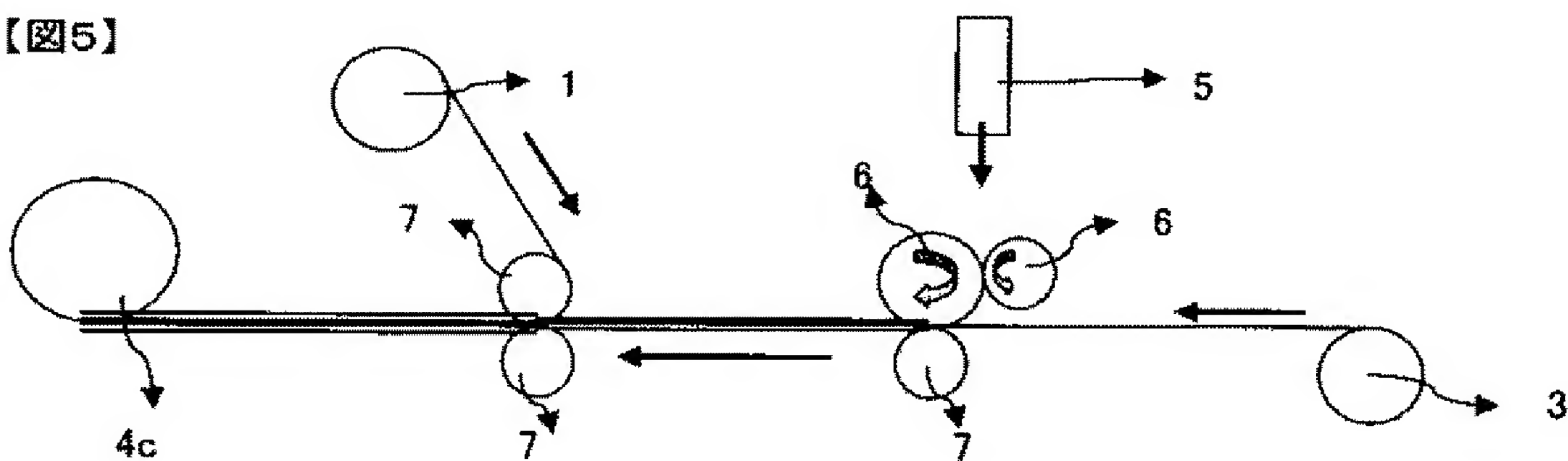
【図 4】

【図4】



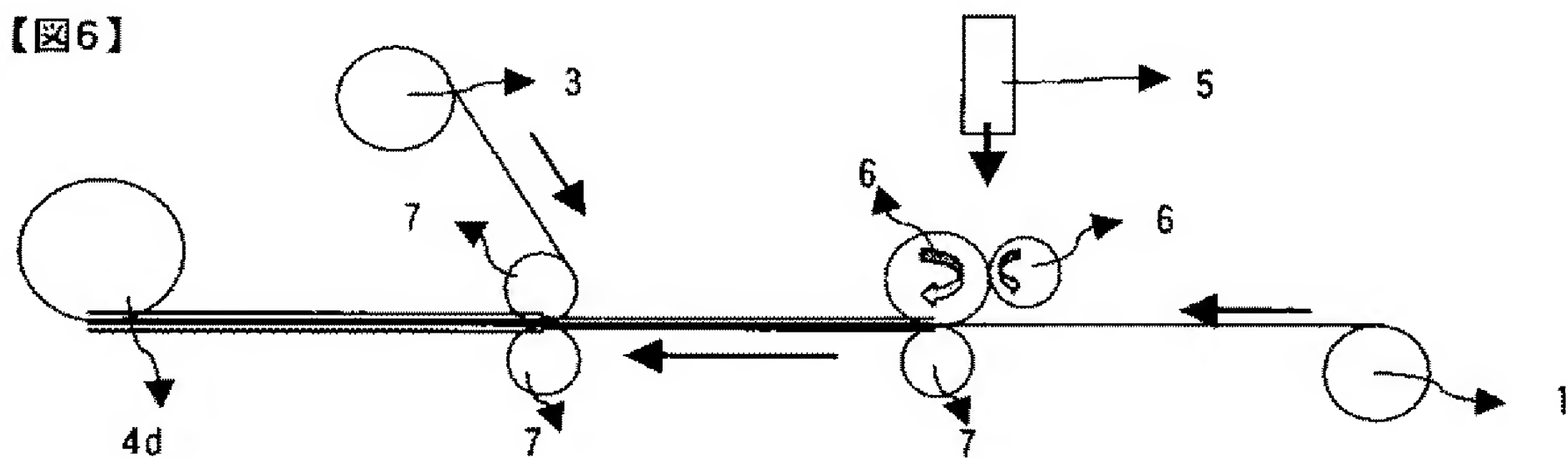
【図 5】

【図5】



【図 6】

【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 繊維質基材に積層したシート構造体を合成皮革あるいは人工皮革に展開する場合、表面層に適用可能な外観や表面品位などの意匠性、柔軟な風合い、耐久性（例えば、耐加水分解性、耐熱性など）、耐摩耗性、繊維質基材との接着性、及び顔料分散性などの特性に優れる着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いた積層体シートの製造方法を提供する。

【解決手段】 加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）及び着色剤（B）を加熱し混合攪拌して得られた着色された湿気硬化性ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（C）を、離型性基材上に塗布して、繊維質基材（D）と貼り合わせる積層体シートの製造方法において、前記着色剤（B）がビヒクル（B-1）として数平均分子量が1,000～20,000の範囲のポリオールを必須に含むことを特徴とする。

【選択図】 図3

出 願 人 履 歴

0 0 0 0 0 2 8 8 6

19900817

新規登録

5 9 4 2 0 2 2 6 8

東京都板橋区坂下3丁目35番58号
大日本インキ化学工業株式会社